

21900-2030100-10361



DELPHION

[Log Out](#) [Web Files](#) [Saved Searches](#)

RESEARCH My Account

PRODUCTS

INSIDE DELPHION

Search: Quick/Number Boolean Advanced Derwent Help

The Delphion Integrated View

Get Now: ☐ PDF | [More choices...](#)

Tools: Add to Work File: ☐ Create new Work File ☐ Add

View: [INPADOC](#) | Jump to: Go to: [Derwent...](#) ☒ Email this to a friend

Title: JP60169447A2: PRODUCTION OF O-ARYL HYDROXYLAMINE

Derwent Title: O-aryl-hydroxylamine cpds. - obt'd. by treating alkali metal salt of phenol cpd. with a nitro-phenol hydroxylamine [Derwent Record]

Country: JP Japan
Kind: A (See also: JP04003380B4)

Inventor: ISHIDA TATSUKAZU;
HASHIMOTO ISAO;
TSURU KAZUTAKA;

Assignee: MITSUI PETROCHEM IND LTD
News, Profiles, Stocks and More about this company

Published / Filed: 1985-09-02 / 1984-02-15

Application Number: JP1984000024991

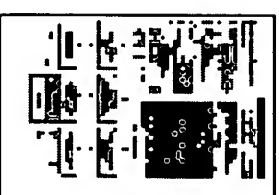
IPC Code: C07C 83/02; C07D 31/02; C07B 43/00;

Priority Number: 1984-02-15 JP1984000024991

Abstract:

PURPOSE: To produce the titled compound useful as a synthetic intermediate of pharmaceuticals, agricultural chemicals, etc., safely, by reacting an alkali metal salt of a phenol with an O-(nitrophenyl) hydroxylamine derivative.

CONSTITUTION: The objective compound of formula ArONH₂ is produced by reacting the phenolic compound alkali metal salt of formula ArOM (Ar is aryl; M is alkali metal) with the compound of formula (n is 1W3; X is H, halogen, lower alkyl or halogen-substituted lower alkyl) [e.g. O-(2,4-dinitrophenyl)hydroxylamine] in an aprotic polar solvent at -20W+200°C for 0.1W10hr, preferably at



View
Image

1 page

BEST AVAILABLE COPY

0W 120°C for 0.2W3hr.
COPYRIGHT: (C)1985, JPO&Japio

INPADOC

Legal Status:

Family:

[Show 2 known family members](#)

Other Abstract

Info:



[Nominate this for the Gallery...](#)



THOMSON

[Subscriptions](#) | [Web Seminars](#) | [Privacy](#) | [Terms & Conditions](#) | [Site Map](#) | [Contact Us](#) | [Help](#)

Copyright © 1997-2005 The Thomson Corporation

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭60-169447

⑬ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和60年(1985)9月2日

C 07 C 83/02

C 07 D 311/02

// C 07 B 43/00

7118-4H

6640-4C

7457-4H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 O-アリールヒドロキシルアミンの製造方法

⑯ 特 願 昭59-24991

⑰ 出 願 昭59(1984)2月15日

⑱ 発 明 者 石 田 達 麗 大竹市御園1丁目2番7号

⑱ 発 明 者 橋 本 勲 岩国市平田6丁目37番25号

⑱ 発 明 者 津 留 和 孝 岩国市装束町5丁目12番2号

⑲ 出 願 人 三井石油化学工業株式会社 東京都千代田区霞が関3丁目2番5号

⑳ 代 理 人 弁理士 山 口 和

明 細 書

1. 発明の名称

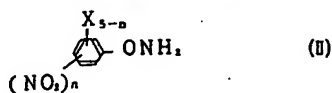
O-アリールヒドロキシルアミンの製造方法

2. 特許請求の範囲

一般式(I)、

ArOM (I)

(式中、Arはアリール基を、Mはアルカリ金属を示す。以下同様。)で表わされるフェノール類のアルカリ金属塩と、一般式(II)、



(式中、nは1ないし3の整数を、Xは水素、ハロゲン、低級アルキル基又はハロゲンで置換された低級アルキル基を示す。)で表わされる化合物とを反応させることを特徴とする一般式(III)、

ArONH₂ (III)

で表わされるO-アリールヒドロキシルアミンの製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は医薬、農薬の合成中間体として有用なO-アリールヒドロキシルアミンの製造法に関する。

従来、O-アリールヒドロキシルアミンは、フェノール類のカリウム塩とヒドロキシルアミン-O-スルホン酸とを反応させる方法が知られている〔Chemistry and Industry, 559頁(1962年); Journal of Chemical Society Perkin I, 1827頁(1977年)〕。しかしながら、目的とするO-アリールヒドロキシルアミンの収率は高々15%ときわめて低く、またフェノール類のベンゼン環置換基の種類によっては全く目的物が得られないことがあり、一般的なO-アリールヒドロキシルアミンの合成法ではなかった。また、最近、O-アリールヒドロキシルアミンはフェノール類のカリウム塩にO-メシチレンスルホンヒドロキシルアミンを反応させることによって、比較的好収率で得られると報告されている(Synthesis,

4,61頁(1980年))。しかし、0-メシチレンスルホニルヒドロキシルアミンは、不安定で、爆発例が多数報告されている(たとえば、Chemical and Engineering News、51巻、12月17日号、36頁(1977年)；Journal of Organic Chemistry、42巻、376頁(1977年)；Journal of Chemical Society Perkin I、1826頁(1980年)；Synthesis、801頁(1980年))ため、この方法も工業的製造法にはなり得ない。したがって、0-アリールヒドロキシルアミンを大量に医薬品製造業界、農薬製造業界に供給することはこれまで不可能であった。

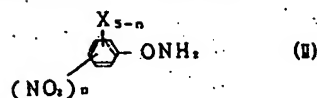
本発明者らは、上述の状況に鑑み0-アリールヒドロキシルアミンの一般的かつ安全な工業的合成法を開発する目的で鋭意研究を行った結果、本発明を完成するに至った。

すなわち本発明は、一般式(I)、



(式中、Arはアリール基を、Mはアルカリ金属を示す。以下同様。)で表わされるフェノール類のアルカリ金属塩と、一般式(II)、

ルカリ金属塩と、一般式(II)、



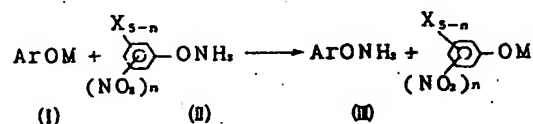
(式中、nは1ないし3の整数を、Xは水素、ハロゲン、低級アルキル基又はハロゲンで置換された低級アルキル基を示し、(5-n)個のXは、それぞれ同一又は異なるものであってよい。)で表わされる化合物とを反応させることを特徴とする一般式(III)、



で表わされる0-アリールヒドロキシルアミンの製造方法、をその要旨とするものである。

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の製造方法を一般式を用いた反応式で表わすと次のようになる。



本発明の方法では、一般式ArOM(I)で表わされ

るフェノール類のアルカリ金属塩が使用される。ここで該金属塩の原料となるフェノール類としては、例えばフェノールをはじめ、フルオロフェノール、ジフルオロフェノール、トリフルオロフェノール、クロロフェノール、ジクロロフェノール、トリクロロフェノール、ブロモフェノール、ジブロモフェノール、トリブロモフェノール、ヨードフェノール、ジヨードフェノール、クロロフルオロフェノール、ジクロロフルオロフェノール、クロロジフルオロフェノール、ブロモクロロフェノール、ブロモジクロロフェノールなどのハロゲン化フェノール類、クレゾール、キシレノール、トリメチルフェノール、エチルフェノール、ジエチルフェノール、プロピルフェノールなどのアルキルフェノール類、メトキシフェノール、ジメトキシフェノール、エトキシフェノール、プロピルオキシフェノールなどのアルコキシフェノール類、メトキシメチルフェノール、メトキシエチルフェノールなどのアルコキシアルキルフェノール、ビニルフェノール、ジビニルフェノール、プロベニルフ

エノール、アリルフェノールなどのアルケニルフェノール類、プロパルギルフェノールなどのアルキニルフェノール類、メトキシカルボニルフェノール、ジメトキシカルボニルフェノール、エトキシカルボニルフェノール、ジエトキシカルボニルフェノールなどのアルコキシカルボニルフェノール類、メトキシカルボニルメチルフェノール、メトキシカルボニルエチルフェノールなどのアルコキシカルボニルアルキルフェノール類、アセトキシフェノール、プロピオニルオキシフェノールなどのアシルオキシフェノール類、フルオロメチルフェノール、ジフルオロメチルフェノール、トリフルオロメチルフェノール、クロロエチルフェノールなどのハロアルキルフェノール類、シアノフェノール、ニトロフェノール、メチルニトロフェノール、ジメチルニトロフェノールなどのアルキル置換ニトロフェノール類、フルオロニトロフェノール、クロロニトロフェノールなどのハロゲン置換ニトロフェノール類、トリフルオロメチルニトロフェノールなどのハロアルキル置換ニトロフ

フェノール類、メチルフルオロフェノール、メチルクロロフェノールなどのアルキル置換ハロゲン化フェノール類、フルオロトリフルオロメチルフェノール、クロロトリフルオロメチルフェノールなどのハロゲン化アルキル置換ハロゲン化フェノール類、フェニルフェノール、置換フェニルフェノールなどのアリール置換フェノール、フェノキシフェノール、置換フェノキシフェノールなどのアリールオキシフェノール類、ベンジルフェノール、置換ベンジルフェノールなどのアリールアルキルフェノール類、5-, 6-, 7-または8-ヒドロキシクロマン(置換基があってもよい)、5-, 6-, 7-または8-ヒドロキシクマリン(置換基があってもよい)、5-, 6-, 7-または8-ヒドロキシ-3, 4-ジヒドロクマリン(置換基があってもよい)、5-, 6-, 7-または8-ヒドロキシ-2 H-クロメン(置換基があってもよい)、5-, 6-, 7-または8-ヒドロキシ-4 H-クロメン(置換基があってもよい)、ナフトール、フルオロナフトール、ジフルオロナ

フトール、トリフルオロナフトール、クロロナフトール、ジクロロナフトール、トリクロロナフトール、ブロモナフトール、ジブロモナフトール、クロロフルオロナフトール、ジクロロフルオロナフトール、クロロジフルオロナフトールなどのハロゲン化ナフトール類、メチルナフトール、ジメチルナフトール、エチルナフトール、ジエチルナフトールなどのアルキルナフトール類、フルオロメチルナフトール、ジフルオロメチルナフトール、トリフルオロメチルナフトールなどのハロアルキルナフトール類等を挙げることができる。

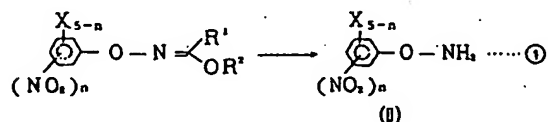
また前記一般式(I)中、Mで表わされるアルカリ金属としては、例えばリチウム、ナトリウム、カリウムなどを挙げることができ、とくにナトリウムあるいはカリウムが好ましい。また前記一般式(I)で表わされるフェノール類のアルカリ金属塩は、前記フェノール類とアルカリ金属水酸化物(NaOH、KOHなど)、アルカリ金属アルコキシド(NaOMe、NaOEt、NaOBu、KOMe、KOEt、KOBuなど)、アルカリ金属水素化物(LiH、NaH、KHなど)、

アルカリ金属アミド(LiNH₂、NaNH₂など)、またはアルカリ金属アルキル(MeLi、BuLiなど)と反応させる公知の方法によって合成し、単離して用いてもよく、あるいは、前記フェノール類を溶媒にとかし、これにアルカリ金属水酸化物(NaOH、KOHなど)、アルカリ金属アルコキシド(NaOMe、NaOEt、NaOBu、KOMe、KOEt、KOBuなど)、アルカリ金属水素化物(LiH、NaH、KHなど)、アルカリ金属アミド(LiNH₂、NaNH₂など)またはアルカリ金属アルキル(MeLi、BuLiなど)などを加えることによって反応系内で生成させ、単離することなくそのまま反応に用いてもよい。

前記一般式(II)で表わされる化合物とは、具体的には、例えばO-(ニトロフェニル)ヒドロキシルアミン類、O-(クロロニトロフェニル)ヒドロキシルアミン類、O-(フルオロニトロフェニル)ヒドロキシルアミン類、O-(ジクロロニトロフェニル)ヒドロキシルアミン類、O-(ニトロトリフルオロメチルフェニル)ヒドロキシルアミン類、O-(ジニトロフェニル)ヒドロキシ

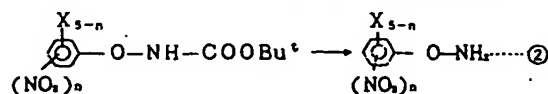
ルアミン類、O-(クロロジニトロフェニル)ヒドロキシルアミン類、O-(トリニトロフェニル)ヒドロキシルアミン類、O-(メチルニトロフェニル)ヒドロキシルアミン類などを挙げることができる。これらの中では、とくにフェニル基の2-, 4-, 6-位にニトロ基をもつものを用いることが好ましい。

前記一般式(II)で表わされる化合物は、たとえば本出願人の同日付特許出願に係る「ニトロフェノキシアミン類の製造方法」に示される下記式①の方法、



(式中、X、nは前記と同じ)

または、Journal of Heterocyclic Chemistry、4巻、413頁(1967年)記載の式②の方法、



などによって、容易に製造することができる。

前記一般式(I)と(II)との反応に際しては、無溶媒で行うこともできるが、溶媒を用いることが好ましい。反応に好適な溶媒は、例えばジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、ヘキサメチルホスホルアミドなどの非プロトン性極性溶媒、エチルエーテル、イソプロピルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジメトキシエタン、ジグリムなどのエーテル類、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノールなどのアルコール類、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素等であり、例えば10%以下程度の少量の水を含有していてもよい。上記溶媒の中では、とくに非プロトン性極性溶媒が好ましい。反応は通常(I)1モルに対し、(II)を0.1ないし5モル、好ましくは0.3ないし2モルの割合で混合することによって行われる。溶媒を用いる場合には、該溶媒を(I)1重量部に対し1ないし30重量部用いるのが効果的である。

反応温度は、通常-20ないし200℃、特に0

ヒドロキシルアミン19.9g(0.1モル)のジメチルホルムアミド30ml溶液を15分間かけて滴下した。滴下終了後、さらに50℃で1時間攪拌した。反応混合物を室温まで冷却後水200mlを加え、酢酸エチルで抽出した。抽出液を5%水酸化ナトリウム水溶液、次いで飽和食塩水で洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。酢酸エチルを留去するとO-フェニルヒドロキシルアミンが7.8g得られた(収率72%)。

実施例 2

実施例1において、フェノールのカリウム塩の代わりにナトリウム塩17.4g(0.15モル)を用いる以外は実施例1と同様に反応を行ったところ、O-フェニルヒドロキシルアミンが6.5g得られた(収率60%)。

実施例3~6

実施例1において、ジメチルホルムアミドの代わりに表1に記載した溶媒を用いる以外は、実

ないし120℃の範囲とするのが好ましい。また、反応時間は任意であるが、通常0.1ないし10時間、好ましくは0.2ないし3時間程度である。

反応終了後、目的とする一般式ArONH₂(Ⅳ)で表わされるO-アリアルヒドロキシルアミンを単離するには、反応混合物を水で希釈し、水と混和しない有機溶媒で抽出して有機層をアルカリ水で洗浄、乾燥、濃縮乾固するだけで十分である。しかし、さらに精製された(Ⅳ)を得るには、再結晶、蒸留などの通常の精製手段を適宜採用することによって行うことができる。また、(Ⅳ)を含む有機溶媒溶液の中にハロゲン化水素ガスを吹きこむことによって、(Ⅳ)のハロゲン化水素酸塩として単離することもできる。

次に本発明を実施例により具体的に説明する。

実施例 1

フェノールのカリウム塩19.8g(0.15モル)を50℃でジメチルホルムアミド100mlに溶かしたのち、O-(2,4-ジニトロフェニル)

実施例1と同様に反応を行った。得られたO-フェニルヒドロキシルアミンの収率を表1に示す。

表 1

実施例	溶 媒	収率(%)
3	N-メチルピロリドン	67
4	ジオキサン	43
5	テトラヒドロフラン	36
6	エタノール	30

実施例7~51

実施例1の方法において、ArOMのArとしてフェニル基の代りに表2に示すArを用いる以外は実施例を1と同様に反応を行った。結果を表2に示す。

表 2

実施例	Ar-	ArONH ₂ の収率(%)
7		53
8		61
9		76
10		71
11		68
12		59
13		65
14		68
15		72
16		76
17		47
18		79

表 2 (続き)

実施例	Ar-	ArONH ₂ の収率(%)
19		67
20		60
21		64
22		35
23		57
24		44
25		52
26		45
27		74
28		73

表 2 (続き)

実施例	Ar-	ArONH ₂ の収率(%)
29		63
30		58
31		70
32		59
33		45
34		47
35		44
36		42
37		51
38		54

表 2 (続き)

実施例	Ar-	ArONH ₂ の収率(%)
39		48
40		70
41		67
42		71
43		75
44		72
45		30
46		65
47		53
48		67

表 2 (続き)

実施例	Ar-	ArONH ₂ の収率(%)
49		71
50		41

実施例51~55

実施例1において $\text{X}_{5-n} \text{---} \text{C}_6\text{H}_3 \text{---} \text{ONH}_2$ として $\text{O} \text{---} (2,4\text{-ジニトロフェニル})$ ヒドロキシルアミンの代りに表3に示す化合物を用い、反応温度を100℃とする以外は実施例1と同様に反応を行った。結果を表3に示す。

表 3

実施例	$\text{X}_{5-n} \text{---} \text{C}_6\text{H}_3 \text{---} \text{ONH}_2$ (NO ₂) _n	O-フェニルヒドロキシ ルアミンの収率(%)
51		56
52		61
53		63
54		65
55		68

実施例56

実施例1において、 $\text{X}_{5-n} \text{---} \text{C}_6\text{H}_3 \text{---} \text{ONH}_2$ として $\text{O} \text{---} (2,4\text{-ジニトロフェニル})$ ヒドロキシルアミンの代りに、 $\text{O} \text{---} \text{ピクリル}$ ヒドロキシルアミンを用い、反応温度を20℃とする以外は実施例1と同様に反応を行った。得られたO-フェニルヒドロキシルアミンの収率は81%であった。

特許出願人 三井石油化学工業株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.